

OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPONENT AND CATALYST

Patent Number: JP1043506
Publication date: 1989-02-15
Inventor(s): TERANO MINORU; others: 02
Applicant(s):: TOHO TITANIUM CO LTD
Requested Patent: JP1043506
Application Number: JP19870198250 19870810
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F10/00 ; C08F4/64
EC Classification:
Equivalents: JP2587243B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a stereoregular polymer in a high activity and in a very high yield, by polymerizing olefins in the presence of a catalyst contg. a catalyst component obtd. by bringing a calcium halide, a magnesium compd. of a fatty acid, a diester of an aromatic dicarboxylic acid and a titanium halide into contact with each other.

CONSTITUTION: This olefin polymn. catalyst is composed of a catalyst component obtd. by bringing a calcium halide (a), a magnesium compd. of a fatty acid (b), a diester of an aromatic dicarboxylic acid (c) and a titanium halide of the general formula TiX_4 (where X is a halogen atom) into contact with each other, a silicon compd. of the general formula $SiRm(OR')_{4-m}$ (where R is a hydrogen atom or an alkyl or aryl group; R' is an alkyl or aryl group; m is $0 \leq m \leq 4$); and in organoaluminum compd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-43506

⑫ Int.Cl.⁴C 08 F 10/00
4/64

識別記号

MFG
101

厅内整理番号

6319-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン類重合用触媒成分および触媒

⑮ 特願 昭62-198250

⑯ 出願 昭62(1987)8月10日

⑰ 発明者 寺野 稔 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103

⑰ 発明者 木村 公平 神奈川県高座郡寒川町岡田2409

⑰ 発明者 井上 益男 神奈川県茅ヶ崎市ひばりが丘1-28

⑰ 出願人 東邦チタニウム株式会社 東京都港区港南2丁目13番31号

明細書

1. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒成分および触媒

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ハロゲン化カルシウム、(b) 脂肪酸マグネシウム、(c) 芳香族ジカルボン酸のジエステルおよび(d) 一般式 TiX_4 (式中 X はハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化物を接触させて得られ、

(2) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中、Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは0 ≤ m ≤ 4である。) で表わされるケイ素化合物、および

(c) 有機アルミニウム化合物と組合させて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分。

(2) (a) ハロゲン化カルシウム、(b) 脂肪酸マグネシウム、(c) 芳香族ジカルボン酸のジエステルおよび(d) 一般式 TiX_4 (式中 X はハロ

ゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化物を接触させて得られる触媒成分；

(b) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中 R は水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは0 ≤ m ≤ 4である。) で表わされるケイ素化合物；および

(c) 有機アルミニウム化合物よりなるオレフィン類重合用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はオレフィン類の重合に供した際、高活性に作用し、しかも立体規則性重合体を極めて高い収率で得ることのできる高性能触媒成分および触媒に係り、更に詳しくはハロゲン化カルシウム、脂肪酸マグネシウム、芳香族ジカルボン酸のジエステルおよびチタンハロゲン化物を接触させて得られるオレフィン類重合用触媒成分ならびに該触媒成分、ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物からなるオレフィン類

(1)

(2)



重合用触媒に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、高活性を有するオレフィン類重合用触媒としては、触媒成分としての固体のチタンハロゲン化物と有機アルミニウム化合物とを組合わせたものが周知であり広く用いられているが、触媒成分および触媒成分中のチタン当りの重合体の収量(以下触媒成分および触媒成分中のチタン当りの重合活性といふ。)が低いため触媒残渣を除去するための所謂脱灰工程が不可避であつた。この脱灰工程は多量のアルコールまたはキレート剤を使用するため、それ等の回収装置または再生装置が必要不可欠であり、資源、エネルギーその他付隨する問題が多く、当業者にとつては早急に解決を望まれる重要な課題であつた。この煩雑な脱灰工程を省くために触媒成分とりわけ触媒成分中のチタン当りの重合活性を高めるべく数多くの研究がなされ提案されている。

特に最近の傾向として活性成分であるチタン

(3)

しかし前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分、あるいは前記特開昭59-91107において得られる触媒成分などを用いた場合単位時間当りの重合活性が重合初期においては高いものの重合時間の経過にともなう低下が大きく、プロセス操作上問題となる上、プロック共重合等、重合時間をより長くすることが必要な場合、実用上使用することがほとんど不可能であつた。

本発明者らは、斯かる従来技術に残された課題を解決し、なおかつより一層生成重合体の品質を向上させるべく鋭意研究の結果本発明に達し茲に提案するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明の特色とするところは、

(A) (a)ハロゲン化カルシウム、(b)脂肪酸マグネシウム、(c)芳香族ジカルボン酸のジエステルおよび(d)一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。)で表わされるチタンハロゲン化物(以下単にチタンハロゲン化物といふこと)

(5)

ハロゲン化物等の遷移金属化合物を塩化マグネシウム等の担体物質に担持させ、オレフィン類の重合に供した際に触媒成分中のチタン当りの重合活性を飛躍的に高めたという提案が数多く見かけられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら担体物質としてその主流をしめる塩化マグネシウムに含有させる塩素は、チタンハロゲン化物中のハロゲン元素と同様生成重合体に悪影響を及ぼすという欠点を有しており、そのため事実上塩素の影響を無視し得る程の高活性が要求されたり、或いはまた塩化マグネシウムそのものの濃度を低くおさえる必要に迫られるなど未解決な部分を残していた。

本発明者らは、触媒成分当りの重合活性ならびに立体規則性重合体の収率を高度に維持しつつ、生成重合体中の残留塩素を低下させることを目的として、特開昭59-91107においてオレフィン類重合用触媒成分の製造方法を提案し、初期の目的を達している。

(4)

がある。)を接触させて得られ、

(a) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中、Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは0≤m≤4である。)で表わされるケイ素化合物(以下単にケイ素化合物といふことがある。)および

(c) 有機アルミニウム化合物と組合させて用いることを特徴とするオレフィン類重合用触媒成分ならびに

(A) (a)ハロゲン化カルシウム、(b)脂肪酸マグネシウム、(c)芳香族ジカルボン酸のジエステルおよび(d)一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。)で表わされるチタンハロゲン化物(以下、単にチタンハロゲン化物といふことがある。)を接触させて得られる触媒成分;

(B) 一般式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (式中Rは水素、アルキル基またはアリール基であり、R'はアルキル基またはアリール基であり、mは0≤m≤4である。)で表わされるケイ素化合物

(6)

(以下、単にケイ素化合物ということがある。)

；および

(c) 有機アルミニウム化合物

よりなるオレフイン類重合用触媒を提供するところにある。

本発明において使用されるハロゲン化カルシウムとしては、塩化カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等があげられるが中でも塩化カルシウムが好ましい。

本発明において使用される脂肪酸マグネシウムとしては飽和脂肪酸マグネシウムが好ましい。

本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸のジエステルとしては、フタル酸またはテレフタル酸のジエステルが好ましく、例えば、ジメチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルテレフタレート、ジブロピルフタレート、ジブロピルテレフタレート、ジブチルフタレート、ジブチルテレフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレ

(7)

ート、エチルイソブチルフタレート、エチルブロピルフタレートなどがあげられる。

本発明において使用される一般式 TiX_4 (式中Xはハロゲン元素である。) で表わされるチタンハロゲン化物としては $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 等があげられるが中でも $TiCl_4$ が好ましい。

本発明において使用される前記ケイ素化合物としては、フェニルアルコキシラン、アルキルアルコキシランなどがあげられる。さらにフェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、フェニルトリプロポキシラン、フェニルトリイソプロポキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルジエトキシランなどをあげることができ、アルキルアルコキシランの例として、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エチルトリエトキシラン、エ

(8)

アルトリイソプロポキシランなどをあげることができる。

本発明において用いられる有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、およびこれらの混合物があげられる。

本発明における触媒成分を得る際、各原料物質の使用割合および接觸条件等は、生成する触媒成分の性能に悪影響を及ぼすことのない限り、任意であり、特に限定するものではないが、通常ハロゲン化カルシウムと脂肪酸マグネシウムの合計1タロードに対し、芳香族ジカルボン酸のジエステルは0.01～2タロード、好ましくは0.1～1タロードの範囲であり、チタンハロゲン化物は0.1タロード以上、好ましくは1タロード以上の範囲である。

なお、この際触媒成分を形成する各原料物質の接觸順序および接觸方法は特に限定するものではなく任意に選定することができる。

前記触媒成分を構成する各成分の接觸後得ら

れた組成物に、くり返しチタンハロゲン化物を接觸させることも可能であり、またユーヘブタン等の有機溶媒を用いて洗浄することも可能である。

本発明におけるこれ等一連の操作は酸素および水分等の不存在下に行なわれることが好ましい。

以上の如くして製造された触媒成分は、そのX線スペクトルにおいて $2\theta = 32^\circ$ 付近および 50° 付近にブロードなピークを有し、前記ケイ素化合物および有機アルミニウム化合物と組合せてオレフイン類重合用触媒を形成する。使用される有機アルミニウム化合物は触媒成分中のチタン原子のモル当りモル比で1～1000の範囲で用いられ、該ケイ素化合物は、有機アルミニウム化合物のモル当りモル比で1以下、好ましくは0.005～0.5の範囲で用いられる。

重合は有機溶媒の存在下でも或いは不存在下でも行なうことができ、またオレフイン単量体は気体および液体のいずれの状態でも用いるこ

00

(9)

とができる。重合温度は200℃以下好ましくは100℃以下であり、重合圧力は100kg/cm²以下、好ましくは50kg/cm²以下である。

本発明の触媒成分を用いて単独重合または共重合されるオレフィン類はエチレン、プロピレン、1-ブテン等である。

[発明の効果]

本発明によつて得られた触媒成分および触媒を用いてオレフィン類の重合を行なつた場合、生成重合体が極めて高い立体規則性を有するることはもちろん、非常に高活性であるため生成重合体中の触媒残渣を極めて低くおさえることができ、しかも残留塩素量が殆んど無視し得る程微量であるために脱灰工程を全く必要としないことはもちろん生成重合体に及ぼす塩素の影響を実質上消滅させることができる。

生成重合体に含まれる塩素は造粒、成形などの工程に用いる機器の腐食の原因となる上、生成重合体そのものの劣化、黄変等の原因ともな

01

る利益をもたらすものである。

[実施例]

以下本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

[触媒成分の調製]

塩化カルシウム0.5gおよびステアリン酸マグネシウム0.5gを、窒素ガスで充分に置換され、攪拌機を具備した容量300mlの丸底フラスコにとり、攪拌下にジブチルフタレート1.5mlおよびT10L₁100mlを加え、110℃に昇温して2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後40℃のローへプタン100mlで10回洗浄し、新たにT10L₁100mlを加え、110℃で2時間攪拌しながら反応させた。

反応終了後40℃まで冷却し、次いでローへプタン100mlによる洗浄を繰り返し行ない、洗浄液中に塩素が検出されなくなつた時点で洗浄終了として触媒成分とした。なお、この際該触媒成分中の固液を分離して固体分のチタン含有率を測定したところ2.51重量%であつた。

03

り、これを実質上消滅させることができたことは当業者にとって極めて重要な意味をもつものである。

さらに、本発明の特徴とすることは触媒成分の単位時間当たりの活性が重合の経過に伴なつて大幅に低下する、いわゆる高活性担持型触媒の本質的な欠点を解決し、単独重合だけでなく共重合にさえも実用的に適用できる触媒を提供するところにある。

また、工業的なオレフィン重合体の製造においては重合時に水素を共存させることができ、工制御などの点から一般的とされているが、前記塩化マグネシウムを担体として用いる触媒成分は水素共存下では、活性および立体規則性が大幅に低下するという欠点を有していた。しかし、本発明によつて得られた触媒成分および触媒を用いて水素共存下にオレフィン類の重合を行なつた場合、生成重合体のMIが極めて高い場合においても殆んど活性および立体規則性が低下せず、斯かる効果は当業者にとって極めて大き

02

[重合]

窒素ガスで完全に置換された内容積20mlの攪拌装置付オートクレープに、ローへプタン700mlを装入し、窒素ガス雰囲気を保ちつつトリエチルアルミニウム301ml、フェニルトリエトキシシラン6.4ml、次いで前記触媒成分をチタン原子として0.3ml装入した。その後水素ガス120mlを装入し70℃に昇温してプロピレンガスを導入しつつ6kg/cm²の圧力を維持して4時間の重合を行なつた。重合終了後得られた固体重合体を沪別し、80℃に加温して減圧乾燥し286gの重合体を得た。一方沪液を濃縮して62gの重合体を得た。また該固体重合体のMIは8.1であつた。

実施例2

重合時間を6時間にした以外は実施例1と同様にして実験を行なつたところ393gの固体重合体が得られた。一方沪液を濃縮して85gの重合体が得られた。また、該固体重合体のMIは8.2であつた。

04

実施例3

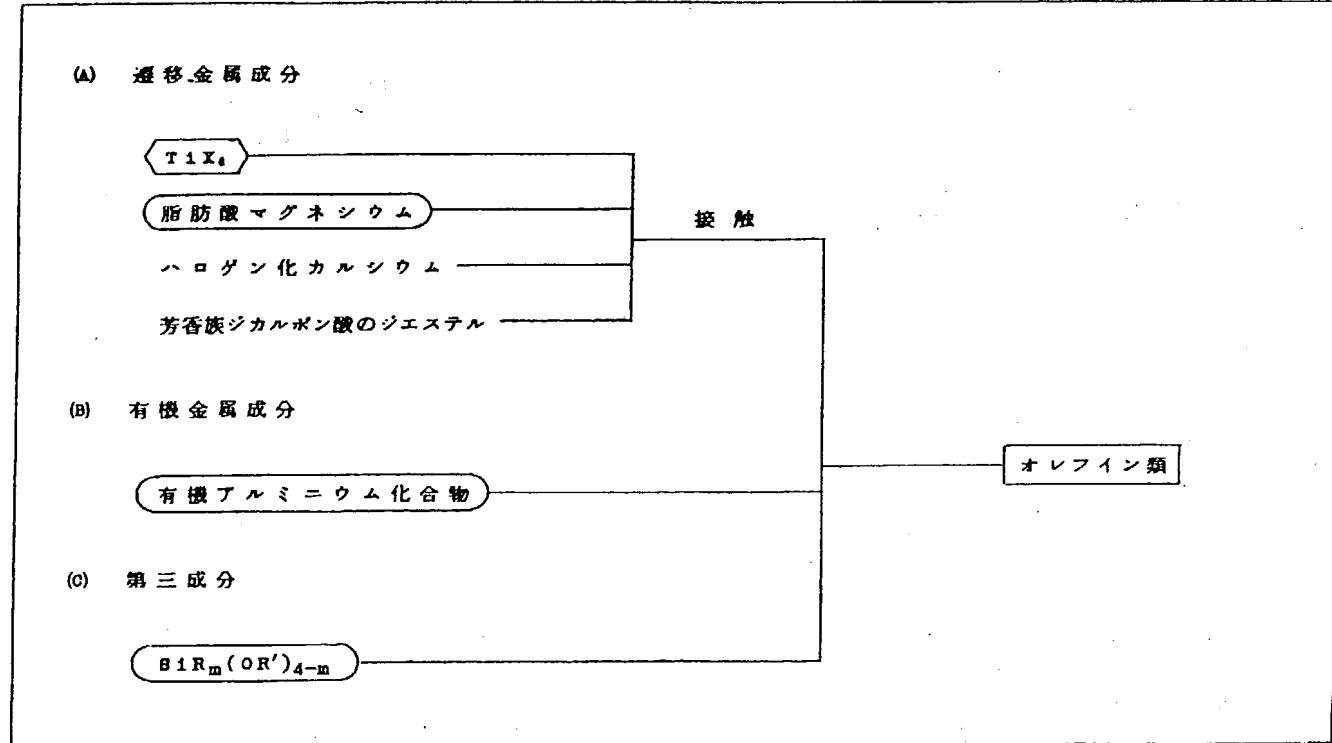
反応温度を100℃にした以外は実施例1と同様にして触媒成分の調製を行なつた。なお、この際の固体分中のチタン含有率は2.81重量%であつた。重合に際しては実施例1と同様にして実験を行ない272gの固体重合体を得た。一方沪液を蒸縮して61gの重合体を得た。また、該固体重合体のM_wは9.2であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の理解を助けるための模式的図面である。

特許出願人 東邦チタニウム株式会社

45



第1図